



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94101681.8

(51) Int. Cl. 5: B01D 53/36

(22) Anmeldetag: 04.02.94

(30) Priorität: 17.03.93 DE 4308542

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.94 Patentblatt 94/38

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR IT SE

(71) Anmelder: MAN Nutzfahrzeuge GmbH
Postfach 50 06 20
D-80976 München (DE)

(72) Erfinder: Eberhard, Jacob Dr. Dipl.-Chem.
Riedwinkel 2
D-82327 Tutzing (DE)
Erfinder: Kreutmair, Josef Dipl.-Ing.
Tegernabacher Strasse 25
D-85276 Pfaffenhofen (DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen Reduktion von NO_x in sauerstoffhaltigen Gasen.

(57) Zur katalytischen Reduktion von NO_x in sauerstoffhaltigen Abgasen (18) wird fester Harnstoff (12) anstatt einer wässrigen Harnstofflösung als Reduktionsmittel benutzt. Hieraus ergeben sich speziell für den mobilen Einsatz signifikante Vorteile. Als Katalysatorsystem wird eine Kombination aus Harnstoff-Hydrolyse- und SCR-Katalysator (34, 5) eingesetzt.

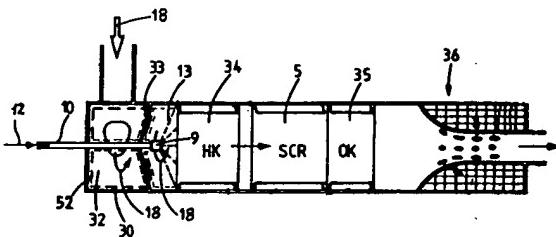


Fig. 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffhaltigen Gasen, wie Abgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel und einem NO_x-Reduktionskatalysator, wobei der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator an einem Hydrolysekatalysator quantitativ zu NH₃ und CO₂ hydrolysiert wird.

Ein Verfahren dieser Art ist aus der DE 40 38 054 bekannt. Danach wird eine Harnstofflösung aus einem Vorratsbehälter auf einen beheizten Verdampfer/Katalysator fein versprüht und mit den zu reinigenden Gasen durch einen Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) geführt. Hierbei handelt es sich um die Verwendung einer wässrigen Harnstofflösung, die einen relativ hohen Gefrierpunkt (-11 °C) hat und damit bei vielen Einsätzen (z. B. im Winterbetrieb bei Fahrzeugen) eine Beheizung des Vorrats- und Dosiersystems benötigt. Zur Herstellung der wässrigen Harnstofflösung wird zudem salzfreies, deionisiertes Wasser benötigt, damit die Katalysatoren nicht "verkalken", d.h. nicht durch Beläge auf den Katalysatoroberflächen aus Natrium-, Calcium- Magnesiumsalzen deaktiviert werden. Die Anwendung des deionisierten Wassers verteuernt die Herstellung der wässrigen Harnstofflösung. Die benötigte Wärmeleistung für Verdampfung und Hydrolyse der wässrigen Harnstoffwasserlösung (32,5 Gew.-%) liegt bei ca. 7.700 kJ/kg Harnstoff (Aufheizung von 25 auf 250 °C). Ca. 80% dieser Energie benötigt allein die Verdampfung des Wassers und die Überhitzung des Wasserdampfes auf 250 °C. Das Eindüsen einer wässrigen Harnstofflösung in das Abgas führt deshalb zu einer deutlichen Abkühlung des Abgases, die bei kleinen Abgasmassenströmen z.B. 35 °C betragen kann. Hierdurch kann die untere Arbeitstemperaturgrenze des SCR-Katalysators unterschritten werden, so daß die NO_x-Reduktion im Abgas nicht mit dem notwendigen Umsatzgrad abläuft. Ein weiterer Nachteil der wässrigen Lösung ist, daß durch den Wasseranteil sich das bei Fahrzeugen mitzuführende Gewicht des Reduktionsmittels um 67,5% und das Volumen des Vorratsbehälters pro kg Harnstoff von 1,43 l (fester Harnstoff) auf 2,82 l (32,5%ige Harnstofflösung) erhöht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren dahingehend weiter zu entwickeln, daß die Nachteile, die die Anwendung einer wässrigen Harnstofflösung als Reduktionsmittel mit sich bringt, beseitigt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Es konnte festgestellt werden, daß ein Aerosol aus Harnstoffstaub oder -Prills und Luft mit Hilfe von Gasmischern, Verdampfern und Katalysatoren, wie sie beispielsweise aus DE 42 03 807 bekannt sind, mit ähnlich hohem Wirkungsgrad als Reduktionsmittel zur NO_x-Verminderung eingesetzt wer-

den kann, wie eine wässrige Harnstofflösung, wobei sich aber die oben aufgeführten Nachteile der Anwendung einer wässrigen Harnstofflösung vollständig vermeiden lassen. Die erfindungsgemäße Verwendung von festem Harnstoff bietet viele Vorteile. Es ist ein uneingeschränkter Winterbetrieb möglich, besonders vorteilhaft bei Fahrzeugen, da keine Zusatzbeheizung von Vorratstank und Dosiersystem notwendig ist.

Außerdem ist eine Halbierung des Volumens des Vorratsbehälters und eine Reduzierung des Gewichtes des Reduktionsmittels um mindestens 67% möglich. Die untere Arbeitstemperaturgrenze des Systems kann um max. 35% gesenkt werden. Darüber hinaus erreicht man eine Kostenreduzierung des Reduktionsmittels durch deutlich geringere Einsatz-, Herstell- und Transportkosten.

Für den Fahrzeugeinsatz des Systems summieren sich die genannten Vorteile zu einer signifikant besseren Performance des Gesamtsystems. Bei stationärem Einsatz stellen die Vorteile einen technischen Fortschritt dar.

Der Harnstoff wird vorzugsweise in Form von Prills bis zu 5 mm Ø oder Mikroprills verwendet, die sich mittels Präzisionsdosiergeräten sehr genau dosieren lassen.

Die Erfindung erstreckt sich auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, die durch die Merkmale des Anspruches 7 gekennzeichnet sind.

Um die Korrosivität des geschmolzenen Harnstoffs, die im Bereich von 150 - 600 °C hoch ist, zu beherrschen, wird gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung eine Beschichtung aller gleichzeitig mit Harnstoff und Abgas beaufschlagten Flächen mit Metalloxidmischungen im System Al₂O₃ - TiO₂ - SiO₂ - ZrO₂ vorgeschlagen. Eine bekannte Lösung dieses Problems wäre die Verwendung von sogenannten Harnstoffstählen. Diese sind aber sehr kostspielige, hochlegierte Werkstoffe, deren Anwendung die Kosten eines Abgasnachbehandlungssystems erheblich belasten. Die Beschichtungen dagegen wirken nicht nur als Korrosionsschutz, sondern aktivieren zudem die Hydrolyse der beim Eindüsen von festem Harnstoff ins heiße Abgas gebildeten Tröpfchen aus geschmolzenem Harnstoff mit dem Wasserdampf des Abgases unter Bildung von NH₃ und CO₂.

Für eine exakte Dosierung und reibungslose Beschickung der Harnstoff-Prills oder Mikroprills ist es notwendig, das Material fließfähig zu halten, Harnstoff ist hygrokopisch und neigt unter Belastung zu kaltem Fließen. Beim Lagern und Fördern des Harnstoffs besteht deshalb die prinzipielle Gefahr des Verbackens und damit von Funktionsstörungen bei der Dosierung.

Eine bekannte Lösung dieses Problems ist in US 3,112,343 beschrieben. Sie beinhaltet eine Kon-

ditionierung des Harnstoffs mit Formaldehyd. Diese Lösung ist für den Einsatzzweck der NO_x-Vermin-
derung in Abgasen nicht brauchbar, da zusätzlich unerwünschte, organische Verbindungen im Abgas eingebracht werden. In ähnlicher Weise ist das Einpudern mit basischem Aluminiumsulfat (DE 10 24 533) oder Magnesiumcarbonat (US 2,725,397) zur Verhinderung des Verbakkens nicht brauchbar, da der Partikelgehalt des Abgases auf unzulässig hohe Werte erhöht wird.

Das Problem wird gemäß einer weiteren Aus-
gestaltung der Erfindung dadurch gelöst, daß die Harnstoff-Prills mit geringem Wassergehalt, unter 0,5 %, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit luft-
dicht verpackt werden. Dazu können Behälter aus Plastik verwendet werden. Nach Einbringung des Plastikbehälters in den Vorratsbehälter wird die Entnahmestelle aufgestochen. Es ist aber auch möglich, die Harnstoff-Prills mit 1 - 2% von organischen Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Am-
melin, Ammelid oder Cyanursäure einzupudern, die selbst ähnlich wie Harnstoff in NH₃ und CO₂ hydrolysiert werden können.

Die Erfindung wird an Hand eines in der Zeich-
nung schematisch dargestellten Ausführungsbei-
spieles näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Dosiersystem für festen Harnstoff
- Fig. 2 einen Katalysatorstrang, der sich dem Dosiersystem anschließt, und
- Fig. 3 ein Detail aus Fig. 2.

In einem Vorratsbehälter 11 (Fig. 1) ist Harn-
stoff in Form von Prills 12 mit Durchmessern bis zu 5 mm oder Mikroprills enthalten. Der Vorratsbehälter 11 mündet in ein motorbetriebenes (13) Spiralo-
rohr-Präzisions-Dosiergerät 14, dessen Ausgangs-
rohr 15 senkrecht in eine Förderleitung 10 mündet.
Die Förderung von Harnstoff-Mikroprills erfolgt mit Preßluft 16, die über eine Injektor-Düse 17 vor der Mündung des Ausgangsrohres 15 des Dosiergerätes 14 in die Förderleitung 10 eingeblasen wird und dabei die Prills 12 mitreißt. Bei der Verwen-
dung von Prills 12 ist ein dem Dosiergerät 11 anschließendes Mahlwerk 19 vorgesehen, das ein Tellermahlwerk sein kann.

Zur Erhaltung der Fließfähigkeit des Harnstoffs befindet sich dieser in einem Plastikbehälter (nicht dargestellt) verpackt im Vorratsbehälter 11. Der Plastikbehälter wird mittels eines, ebenfalls nicht dargestellt, im Auslaufbereich des Vorratsbehälters 11 angeordneten Durchstichmechanismus geöffnet.

Die Förderleitung 10 mündet in ein in Fig. 2 gezeigtes Katalysatorsystem 30, das aus einer Ein-
laufkammer 32, einem Hydrolysekatalysator 34, ei-
nem Reduktionskatalysator 5, einem Oxidations-
katalysator 35 und einem Schallabsorptionsdämpfer 36 besteht.

Die in die Einlaufkammer 32 einmündende För-
derleitung 10 hat am Ausgang eine Druckzerstäu-

berdüse 9. In die Einlaufkammer 32 wird ferner das zu reinigende Gas 18, beispielsweise Abgas eines Dieselmotors, tangential eingeführt. Der dabei her-
vorgerufene Drall im Abgas wird durch einen Drall-
kegel 33 verstärkt, der die Einlaufkammer 32 in zwei Räume unterteilt. Das Abgas 18 gelangt durch den Drallkegel 33 in den zweiten Raum, in dem sich die Druckzerstäuberdüse 9 befindet.

Um die durch den Drall des Gases 18 und der Zerstäubung des Harnstoffes 12 initiierte Vermi-
schung dieser beiden Komponenten zu verstärken,
ist als Träger des Hydrolysekatalysators 34 ein vielzelliger Mischer 34' vorgesehen. Der Mischer 34'
besteht, wie in Fig. 3 dargestellt, aus einer
Vielzahl von im wesentlichen längsgerichteten Kanälen 20 mit geringem Druckmesser. Die Kanäle 20 erfahren zahlreiche Umlenkungen 21. Die Wan-
dungen 22 der Kanäle 20 bestehen aus dünnem Blech, das mit Durchbrüchen oder Bohrungen 23 versehen ist, die Teilströmungen von einem Kanal in den Nachbarkanal zulassen.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird an Hand von Ausführungsbeispielen nachfolgend näher er-
läutert.

Beispiel 1

Zur Abgaserzeugung dient ein 12 l-Sechszylinder-
motor mit verbrauchsoptimiert Einstellung und
einem Dieselkraftstoff mit einem Schwefelmassen-
anteil von 0,045%. Der Motor wird im 13-Stufentest
nach 88/77/EWG betrieben. Versuchsziel war die
Verminderung der limitierten Schadstoffe von 11 g
NO_x/KWh; 3,5 g CO/KWh und 1,1 g HC/KWh um
jeweils mindestens 70%. Als Reduktionsmittel für
NO_x wurden Mikroprills aus Harnstoff mit einem
Durchmesser von 0,4 - 0,8 mm mit der in Fig. 1
gezeigten Dosiereinrichtung (ohne Mahlwerk 19)
auf ein Katalysatorsystem gemäß Fig. 2 aufge-
sprüht. Folgende Katalysatoren wurden eingesetzt:

- 1) Ein Hydrolysekatalysator 34 mit RG max. 90.000 h⁻¹ und Aktivkomponente: Metalloxidab-
mischung (TiO₂, 110 g/l, Al₂O₃, 30 g/l, SiO₂, 10 g/l) und einem Träger 34' in der Form einer Metallwabe mit 150 cpsi Zellteilung gemäß Fig. 3.
- 2) Ein Reduktionskatalysator 5 mit RG max. 30.000 h⁻¹ und einer V₂O₅/WO₃/TiO₂-
Beschichtung auf einer Metallwabe mit 200 cpsi Zellteilung.
- 3) Ein Oxidationskatalysator 35, RG max. 90.000 h⁻¹ mit Pt/Al₂O₃ auf einer Metallwabe mit 200 cpsi Zellteilung.

Die Einlaufkammer 32, der Drallkegel 33, die Sprühdüse 9 und die als Emulgierleitung ausgebil-
deten Förderleitung 10 sind in den abgasbeauf-
schlagten Oberflächen mit einer Metalloxidschicht 52 aus TiO₂/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂ überzogen.

Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO_x/KWh (Verminderung um 71%), 0,9 g CO/KWh (74%) und 0,22 g HC/KWh (80%). Zur Partikelmessung wurde ein teflonbeschichteter Glasfaserfilter, durch den jeweils 50 NL Abgas gepumpt wurde, herangezogen. In einem H₂O/Isoopropanol-Extrakt wurde der Filter mit HPLC/UV [Tucker, Blade, Analytical Letters 25 (1992) 2265] Harnstoff und Cyanursäure bestimmt. Ergebnis: Harnstoff- und Cyanursäureschlupf < 1 mg/KWh. Dieser geringe Wert zeigt, daß keine meßbare Erhöhung der Partikelmasse durch das Eindüsen von Harnstoff als Feststoff verursacht wird. Im Bereich der Einlaufkammer 32 und des Drallkegels 33 waren keine Ablagerungen von Harnstoff oder Harnstoffzersetzungsprodukten auffindbar. Die Eindüsung der Harnstoff-Mikroprills erfolgt oberhalb einer Mindestabgastemperatur von 200°C, mit der für einen NO_x-Abbau von 71% äquivalenten Harnstoffmenge.

Vergleichsbeispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde in gleicher Weise, wie im Beispiel 1, verfahren, jedoch ohne Beschichtung der Innenseite der Einlaufkammer 32, der Außenseite des Emulgierrohres 10 und der Düse 11 sowie des Drallkegels 33 mit Mischoxiden. Nach 8 h Motorbetriebsdauer im 12-Stufenzyklus wurden lokal starke Korrosionsstellen (zum Teil Lochfraß) im Bereich der Innenwand der Vorkammer 32 festgestellt. Hier zeigt sich die von flüssigem Harnstoff her bekannte Korrosivität. Der eingesetzte Werkstoff für die vorgenannten Bauteile 10, 11, 32, 33 war austenitischer 18/8-Edelstahl.

Beispiel 3

980 g Harnstoff-Prills 0,5 - 0,85 mm : 60%, 0,85 - 1 mm : 30%) wurden mit 2 g feingemahlenem Melamin in einer Mischtrommel eingepudert. Die so behandelten Prills blieben auch nach mehrwöchiger Lagerung in einem Plastiksack, der mit einem Bleibarren von 50 kg Gewicht belastet war, freifließend.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffhaltigen Gasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel und einem NO_x-Reduktionskatalysator, wobei der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator an einem Hydrolysekatalysator quantitativ zu NH₃ und CO₂ hydrolysiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff (12) als Feststoff in das Gas (18) eindosiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff in Form von Mikroprills (12) verwendet wird und daß die Mikroprills mit einem Präzisionsdosiergerät (14) mit Durchmessern von 10 - 1.000 µm, vorzugsweise 50 - 200 µm eindosiert wird und mit Hilfe von Preßluft (16) aus einer Zerstäubungsdüse (9) zu einem transportfähigen Feststoff/Luft-Gemisch legiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff-Prills (0,5 - 5 mm Ø) (12) verwendet werden und daß die Prills mit einer Präzisionsdosievorrichtung (14) dosiert, mit einem Mahlwerk (19) zerkleinert und mit Hilfe von Preßluft (16) zu einem Aerosol legiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoff-Prills (12) mit einem Wassergehalt von weniger als 0,5% unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Plastik- oder anderen Behältern luftdicht verpackt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die abgepackten Harnstoffbehälter in einem Harnstoff-Vorratsbehälter (11) eingesetzt und mit einem Durchstichmechanismus geöffnet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoff-Prills (12) durch Zusatz von leicht hydrolytisch in NH₃ und CO₂ spaltbare Antibackmittel stabilisiert werden, wie z. B. Melamin, Ammelid, Ammeline und Cyanursäure.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, enthaltend einen Vorratsbehälter (11) für Harnstoff (12) und eine damit verbundene Förderleitung (10) mit einer Druckzerstäuberdüse (9), die in eine Einlaufkammer (32) eines Katalysatorsystems (30) mündet, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Vorratsbehälter (11) und der Förderleitung (10) ein Dosiergerät (14) für Feststoffe vorgesehen ist, dessen Ausgang (15) in die Förderleitung mündet, und daß die Förderleitung mit einer Druckluftzuführleitung (16, 17) verbunden ist, mit der Preßluft (16) für den Transport von als Feststoff verwendetem Harnstoff in die Förderleitung einführbar ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Präzisionsdosiergerät (14) vorgesehen ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung nach dem Dosiergerät (14) ein Mahlwerk (19), wie z.B. ein Tellermahlwerk für Harnstoff-Prills (12), vorgesehen ist.

5

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß alle Oberflächen des Harnstoffförderersystems (10, 9) und des Katalysatorsystems (30, 32, 33), die gleichzeitig mit Harnstoff (12) und einem zu reinigenden, sauerstoffhaltigen Gas beaufschlagt werden, mit Metalloxidmischungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ beschichtet (52) sind.

15

20

25

30

35

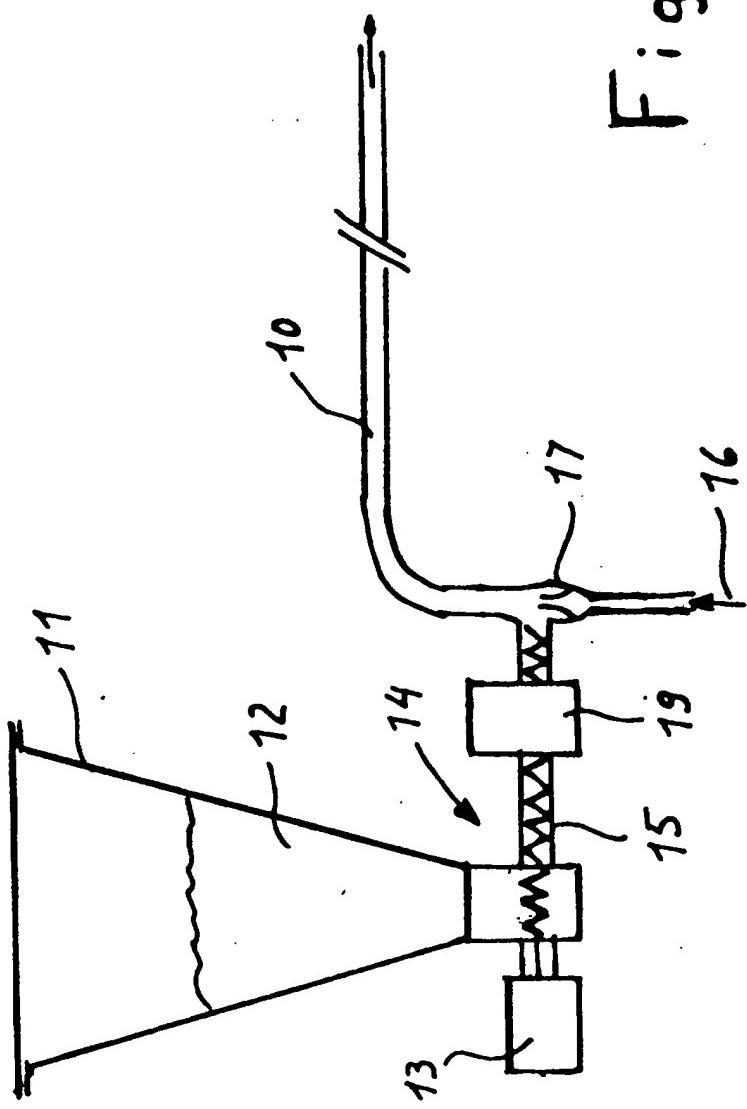
40

45

50

55

Fig. 1



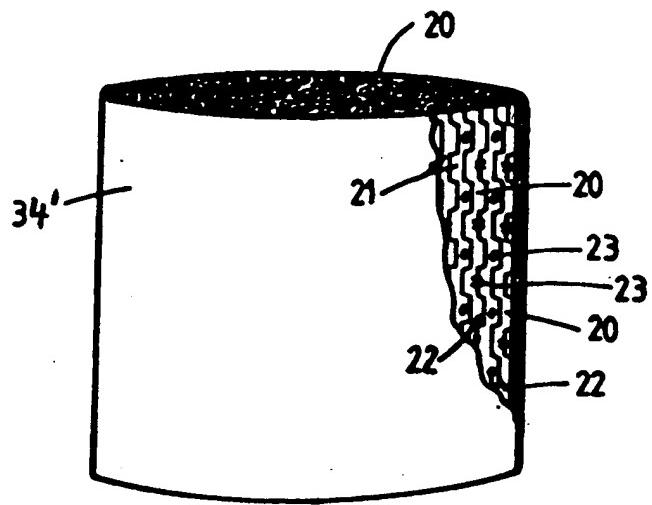


Fig. 3

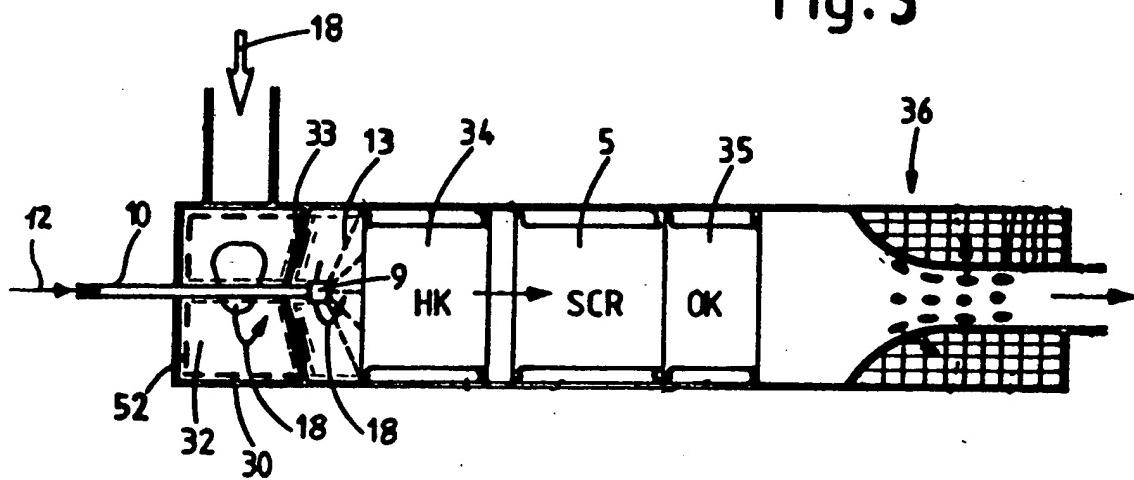


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1681

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y,D	DE-A-40 38 054 (MAN TECHNOLOGIE AG) * das ganze Dokument * ---	1,6-8	B01D53/36
Y	US-A-4 061 597 (AMERICAN CYANAMID CO.) * Ansprüche 1-10 * ---	1	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 012 (C-0795) 10. Januar 1991 & JP-A-02 261 519 (BABCOCK HITACHI KK) 24. Oktober 1990 * Zusammenfassung * ---	6-8	
A	US-A-3 826 810 (ONTARIO RESEARCH FOUNDATION) * Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 75; Ansprüche 1-24 * ---	1,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 007 (C-0794) 9. Januar 1991 & JP-A-02 258 017 (BABCOCK HITACHI KK) 18. Oktober 1990 * Zusammenfassung * -----	1,4,5	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">B01D</div>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	1. Juli 1994		Eijkenboom, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	I. : aus anders Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		